

AN 1983:73346 CAPLUS
 DN 98:73346
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI One-liquid epoxy resin compositions
 PA Ajinomoto Co., Inc., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC C08G059-56
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

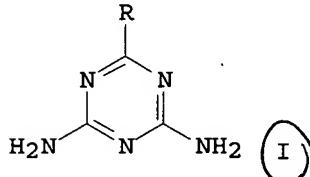
FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 57137318	A2	19820824	JP 1981-23946	19810220
PRAI JP 1981-23946		19810220		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
✓ JP 57137318	IC	C08G059-56

GI



AB One-liquid epoxy compns. with excellent storability contain hardener(s) chosen from dibasic acid dihydrazides, dicyandiamide [461-58-5], and I (R) 2 = NH₂, alkyl, phenyl) and curing accelerator(s) chosen from reaction 3 products of 2-phenyl-4-methyl-5-(hydroxymethyl)imidazole (II) and/or 11 2-phenyl-4,5-bis(hydroxymethyl)imidazole with a tetra- to hexavalent metal alkoxide, a tri- or tetravalent metal acetylacetone, and/or R₂SnR₁₂ (R = alkyl; R₁ = carboxylic acid residue). For example, 10 parts II and 16 parts Ti isopropoxide tris(dodecylbenzenesulfonate) were stirred at 140-145° to give a highly viscous liquid accelerator (III). DMP 30 was treated with p-toluenesulfonic acid in 1:3 molar ratio to give an exothermic reaction product (A). A composition from Epikote 815 [25068-38-6] 95, SB 20G. [84503-70-8] epoxy resin 5

(5) azelaic acid dihydrazide [1071-93-8] 15, III 4.0, and A 0.5 part had 15 pot life (20°) 3.5 mo, cure time (150°) 60 min, heat 4 distortion temperature 87°, and adhesive strength (on steel) 195 kg/cm². 0.5

ST hydrazide crosslinker epoxy adhesive; crosslinking catalyst epoxy resin; imidazole deriv crosslinking catalyst; titanium deriv crosslinking catalyst

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous
RL: USES (Uses)

(crosslinking agents and catalysts for)

IT Hydrazides

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(crosslinking agents, for epoxy resins, with improved pot life)

IT Crosslinking agents

(for epoxy resins, with improved pot life)

IT Crosslinking catalysts

(imidazole complexes, for epoxy resins, with improved pot life)

IT 77-58-7D, reaction products with imidazole derivs. 90-72-2D, reaction products with toluenesulfonic acid 104-15-4D, reaction products with

tris(dimethylaminomethyl)phenol 1071-76-7D, reaction products with imidazole derivs. 13682-32-1D, reaction products with organometallic complexes 13963-57-0D, reaction products with imidazole derivs. 61417-49-0D, reaction products with imidazole derivs. 61417-55-8 61698-32-6D, reaction products with organometallic complexes 64157-14-8D, reaction products with imidazole derivs.

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(catalysts, for crosslinking of epoxy resins)

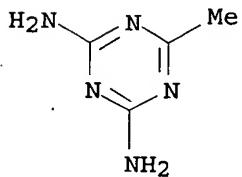
IT 25068-38-6 30999-33-8 37348-52-0 84503-70-8

RL: USES (Uses)
(crosslinking agents and catalysts for)

IT 91-76-9 108-78-1, uses and miscellaneous 461-58-5 (542-02-9)
925-83-7 1071-93-8 2760-98-7

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(crosslinking agents, for epoxy resins, with improved pot life)

RN 542-02-9 REGISTRY
ED Entered STN: 16 Nov 1984
CN 1,3,5-Triazine-2,4-diamine, 6-methyl- (9CI) (CA INDEX NAME)
OTHER CA INDEX NAMES:
CN s-Triazine, 2,4-diamino-6-methyl- (6CI, 8CI)
OTHER NAMES:
CN 2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazine
CN 2,4-Diamino-6-methyl-s-triazine
CN 2,6-Diamino-4-methyl-s-triazine
CN 2-Methyl-4,6-diamino-s-triazine
CN 6-Methyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
CN Acetoguanamine
CN ENT 50715
CN NSC 257
FS 3D CONCORD
MF C4 H7 N5
CI COM
LC STN Files: BEILSTEIN*, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CHEMCATS,
CHEMINFORMRX, CHEMLIST, CSCHEM, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, PROMT, SPECINFO,
TOXCENTER, USPAT2, USPATFULL
(*File contains numerically searchable property data)
Other Sources: DSL**, EINECS**, TSCA**
(**Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT

310 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
51 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
311 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)
22 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

DERWENT-ACC-NO: 1982-82862E

DERWENT-WEEK: 198239

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: One-part epoxy! resin compsn. - contg. epoxy! resin which is liq. at room temp., imidazole addn. prod., hardener and hardening accelerator

PATENT-ASSIGNEE: AJINOMOID KK [AJIN]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0023946 (February 20, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN IPC
JP 57137318 A	August 24, 1982	N/A	007	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/56

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57137318A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (A) epoxy resin which is liq. at room temp.; (B) at least 1 hardener selected from dibasic dihydrazide, dicyandiamide and melamine cpd. fo formula (I) (where R is amino, alkyl, or phenyl); (C) addn. prod. of imipazole selected from 2-phenol-4-methyl-5-hydroxymethyl- imidazole and organometallic cpds.; and (D) at least 1 hardening accelerator selected from metal alkoxy derivs. of the above organo-metallic cpds. with 4 or 6 valent atoms, acetylacetone metal salt whose metal component is 3 or 4 valent atom, and an organic tin cpd. of the formula R'2SnX2 (II) (where R' is alkyl and X is organic acid residue).

Specifically, to 100 wt.% (A), the content of (B) is 0.530 wt.%, and that of (D) is 0.2-7.0 wt.%.

TITLE-TERMS: ONE PART POLYPOXIDE RESIN COMPOSITION CONTAIN POLYPOXIDE RESIN LIQUID ROOM TEMPERATURE IMIDAZOLE ADD PRODUCT HARDEN HARDEN ACCELERATE

DERWENT-CLASS: A21 E19

CPI-CODES: A05-A01B; A08-D01; E07-D13B; E10-A15F; E10-A19;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code
K0 L1 L110 L2 L250 M280 M320 M416 M620 M781
M903 M910 Q132 R038

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code
F012 F014 F016 F580 G010 G100 H1 H101 H122 H123
M113 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M280
M281 M320 M413 M510 M521 M530 M531 M540 M781 M903
Q132 R038

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code
J0 J012 J3 J372 K0 K6 K620 K699 M280 M311
M312 M313 M314 M315 M316 M321 M331 M332 M333 M342
M382 M391 M416 M620 M781 M903 Q132 R038

PAT-NO: JP357137318A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57137318 A
TITLE: ONE-CAN TYPE EPOXY RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: August 24, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KIYONO, SHIGEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AJINOMOTO CO INC	N/A

APPL-NO: JP56023946

APPL-DATE: February 20, 1981

INT-CL (IPC): C08G059/56

US-CL-CURRENT: 528/407

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition that is made by adding a specific curing accelerator to an epoxy resin of liquid at room temperature and a latent curing agent, thus showing rapid curing property and being usable in liquid without precipitation of the powdery curing agent even during its longterm storage.

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) an epoxy resin of liquid at room temperature, (B) a hydrazide of dibasic acid, dicyandiamide and/or a melamine of the formula (R is amino or alkyl) as a main curing agent and (C) an adduct from (i) 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole or 2-phenyl-4,5-dihydroxymethylimidazole and (ii) an alkoxy derivative of tetra or hexavalent metal, tri- or tetravalent metal salt of acetylacetone and/or an organotin compound of R'<SB>2</SB>SnX<SB>2</SB> (R' is alkyl; X is residue of organic acid) preferably dibutyltin dilaurate as a curing accelerator.

COPYRIGHT: (C) 1982, JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-137318

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 59/56

識別記号

府内整理番号
7342-4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 一液性エポキシ樹脂組成物

東京都新宿区大久保2-33-36

⑯ 出願人 味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目5番8
号

⑰ 特願 昭56-23946

⑱ 出願 昭56(1981)2月20日

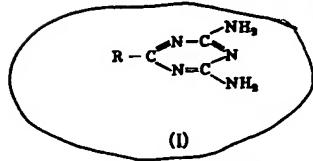
⑲ 発明者 清野繁夫

明細書

1. 発明の名称 一液性エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) (A)常温で液状を呈するエポキシ樹脂、(B)硬化主剤として二塩基酸ジヒドロアジド、ジシアングアミドおよび一般式(I)



(但し、式中Rはアミノ基、アルキル基又はフェニル基を示す)にて表示されるメラミン系化合物のうちの少くとも1種および(C)2-フエニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールおよび2-フエニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールのうちから選ばれたイミダゾール化合物と有機金属化合物との付加反応生成物で、該有機金属化

合物が4価又は6価の原子価を有する金属のアルコキシ誘導体、金属成分が3価又は4価の原子価であるアセチルアセトン金属塩および一般式(II)



(但し、式中R'はアルキル基およびX是有機酸残基を示す)にて表示される有機錠系化合物のうちの少くとも1種であるところの硬化促進剤を必須成分として配合してなる一液性エポキシ樹脂組成物。

- (1) (A)エポキシ樹脂100重量部に対して(B)硬化主剤0.5~3.0重量部および(C)硬化促進剤0.2~7.0重量部を配合してなる特許請求の範囲(I)項記載の一液性エポキシ樹脂組成物。
(2) 更に三級アミンと有機酸、又は有機酸無水物との付加生成物を配合してなる特許請求の範囲(I)項記載の一液性エポキシ樹脂組成物。
(3) 発明の詳細な説明
本発明は二塩基酸ジヒドロアジド、ジシアング

アミド又はメラミン、アセトグアニン、ベンゾグアニン等のメラミン系化合物、いわゆる潜在性硬化剤を硬化主剤とする一液性エポキシ樹脂組成物に関する。

アジビン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等の二塩酸ジヒドラジドやジシアノジアミド等の潜在性硬化剤はいずれも高融点粉末で、硬化温度が高く、加熱によるゲル化は短時間で進行するが、硬化が完了するまでにかなりの長時間を必要とする。又、硬化主剤として二塩基酸ジヒドラジドを使用した場合は硬化物に多量の泡が発生しやすい欠点が挙げられる。

本発明の目的は二塩基酸ジヒドラジド、ジシアノジアミド、又はメラミン、アセトグアニン、ベンゾグアニン等の高融点粉末状の潜在性硬化剤を常温で液状を呈するエポキシ樹脂に均一に分散させ、容器内の底部に沈降することなく、液状のまま使用可能な状態とし、加熱硬化に際しては

- 3 -

ルイミダゾールのうちから選ばれたイミダゾール化合物と有機金属化合物との付加反応生成物で、該有機金属化合物が4価又は6価の原子価を有する金属のアルコキシ誘導体、金属成分が3価又は4価の原子価であるアセナルアセトン金属塩および一般式①

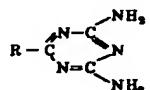


(但し、式中 R' はアルキル基および X は有機酸残基を示す)にて表示される有機錫系化合物のうちの少くとも1種であるところの硬化促進剤を必須成分として配合してなる一液性エポキシ樹脂組成物である。

本発明者の研究結果によれば、本発明の硬化促進剤の構成成分の一つである有機金属化合物を単独で使用しても促進効果が不十分であつたり、硬化物の物性に悪影響を及ぼしたり、又、二塩基酸ジヒドラジドを硬化主剤として使用した場合には硬化物中に多量の泡が発生する傾向は避けられない。これを防止する意味で有機アミンを添加する

短時間で硬化反応が完了し透明な硬化物を与えると同時に可使時間は室温で1ヶ月以上の長期間を有する一液性エポキシ樹脂組成物を提供することにあり、本発明によれば、或る特定のイミダゾール化合物と有機金属化合物との付加反応生成物を硬化促進剤として使用することによつて上記の目的が達成される。

即ち、本発明は(A)常温で液状を呈するエポキシ樹脂、(B)硬化主剤として二塩基酸ジヒドラジド、ジシアノジアミドおよび一般式①



(I)

(但し、式中 R はアミノ基、アルキル基又はフェニル基を示す)にて表示されるメラミン系化合物のうちの少くとも1種および(C)2-フエニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールおよび2-フエニル-4,5-ジヒドロキシメチ

- 4 -

方法が考えられるが、有機アミンの添加は可使時間を極端に短縮させて好ましくない。

然るに、有機金属化合物を2-フエニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール又は2-フエニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールと付加反応させて得られる粘稠性の液状生成物を前記潜在性硬化剤と共に液状エポキシ樹脂中に配合することにより、粉末状の潜在性硬化剤が懸濁状態で均一に分散し、長期間の保存後も沈降することなく、加熱硬化によつては速硬化性をもたらし、可使時間に大きな影響を及ぼさないことが見出され、この知見に基づいて本発明が完成された。

本発明に於て硬化促進剤として使用されるイミダゾール化合物と有機金属化合物との付加物は有機金属化合物1モルとイミダゾール化合物0.2~3モルとを溶剤の存在下又は無溶剤下に加熱反応させることによつて得られる。反応は通常70~160°Cで均一な粘稠物を帯びた液状物が生成す

- 5 -

- 6 -

るに十分な時間加熱し続け、得られた反応混合物をそのまま硬化促進剤として使用される。

本発明に於て上記特定された 2 種類以外のイミダゾール化合物と有機金属化合物との付加物を硬化促進剤として使用した場合、いずれも可使時間の短かい組成物となり、本発明の目的に沿うものでなかつた。

本発明に於て硬化促進剤の原料として使用される有機金属化合物のうちの金属のアルコキシ誘導体としては分子中に少くとも 1 個のアルコキシ基が金属に化学的に結合されたものであればいかなるものであつてもよい。通常一般式 $M-(OR')_n$ (但し、R'はアルキル基、アシル基等の有機基、M は 4 価又は 6 価の金属、n は 1 又は 6)、

金属としては Ti(N₂H)₄、Si(N₂H)₄、Ge(N₂H)₄、Zr(N₂H)₄ 等が好ましい。

代表的な金属アルコキシ誘導体の例を挙げれば、次の通りである。

有機チタンとしてはテトラーヨーブチルチタニ

ート、テトラオクチレンジリコールチタニート、イソブロビルトリイソステアロイルチタニート、イソブロビルトリデシルベンゼンスルホニルチタニート、イソブロビルトリス(ジオクチルバイロホスチトライソブロビルビス(ジオクチルホスフアイ)チタニート、フエート)チタニート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスフアイ)チタニート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジートリデシル)ホスフアイチタニート、ビス(ジオクチルバイロホスフエート)オキシアセテートチタニート、トリス(ジオクチルバイロホスフエート)エチレンチタニートなどがあり、その他の金属アルコキシ誘導体としてはテトラヨーブトキシシリコン、テトラーヨーブトキシジルマニウム、テトラーヨーブトキシジルコニウムなどがある。

アセチルアセトン金属塩としては、金属成分が Al(II)、Cr(III)、Fe(II)、V(IV) および Ti(IV) であるものが用いられ、特にアセチルアセトンアルミニウムおよびアセチルアセトンチタニートが有用である。

- 8 -

アセチルアセトンアルミニウムおよびテトラーヨーブトキシジルコニウムを構成成分とした付加物は少量の添加によつても促進効果は高い。

一般式 $B_4S_nX_2$ 表示の有機錫化合物としては例えば、ジブチル錫マレート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等が挙げられるが、ジブチル錫ジラウレートが特に有用である。

$Zn(II)$ および、 $Sn(II)$ のように原子価 2 価の金属の有機金属化合物をイミダゾールとの付加物の形で用いた場合は、泡の発生を防止することはできない。

本発明に於て硬化主剤として使用される二塩基酸ジヒドラジドとしては一般式

$\text{NH}_2\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{NHNH}_2$ (R'' はフェニル基または $(\text{CH}_2)_n$ 、n は 0 ~ 18 の整数を示す) にて示されるものであればよく、例えばアシビン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アセライン酸ジヒドラジド、スペ

リン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド等が用いられる。又、一般式(I)表示のメラミン系化合物としては、例えば、メラミン、アセトグアノミン、ベンゾグアノミン等が挙げられる。

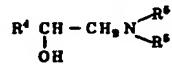
硬化促進剤としてのイミダゾール化合物-有機金属化合物付加物の配合量は通常エポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.2 ~ 7 重量部の範囲であれば十分であるが、使用目的に応じて適宜増減してもよい。又、硬化主剤としての二塩基酸ジヒドラジド、ジシアソジアミド又はメラミン系化合物の配合量はエポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.5 ~ 3.0 重量部であればよい。

本発明者は更に研究した結果、三級アミンと有機酸又は有機酸無水物との付加反応生成物がイミダゾール-有機金属化合物付加物を併用した場合には、硬化促進効果が増強されることを見出した。

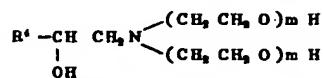
硬化促進助剤として使用される三級アミンと有機酸又は有機酸無水物との付加反応生成物を形成

- 10 -

する三級アミンとして例えば、トリエタノールアミン、トリプロパンオールアミン等のトリアルカノールアミン、一般式



(但し、R⁴は炭素数10～28のアルキル基、R⁵はメチル基又はエチル基を示す)にて示される2-ヒドロキシアルキルアミンおよび一般式



(但し、R⁴は前記と同じ、m+nは1～20の整数)にて表示されるエチレンオキシド型三級アミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールが好ましく使用される。

また、三級アミンと有機酸又は有機酸無水物との付加反応生成物を形成する有機酸として例えば、酢酸、醋酸、カブリン酸、オレイン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等が挙げられ、また有機

酸無水物として例えば、無水メチルナフタ酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。上記三級アミンと有機酸または有機酸無水物との付加反応生成物は長可使時間を損うことなく硬化促進効果を向上させる作用を有する。三級アミンと有機酸または有機酸無水物との混合割合は一般に酸とアミンの当量近辺であればよい。これらの硬化促進助剤の添加量は通常エポキシ樹脂100重量部に対して0.2～7.0重量部であればよい。

0.2重量部未満では硬化促進効果が弱く、又、7.0重量部を超える場合には可使時間が短かくなるので好ましくない。

本発明に於けるエポキシ樹脂としてはエポキシ当量190～1000のビスフェノールAジグリシルエーテル系エポキシ樹脂、エポキシ当量170～180のフェノールフォルムアルデヒドノボラフタのポリグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、エポキシ当量210～235のクレゾール

- 11 -

- 12 -

フォルムアルデヒドノボラフタのポリグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、二塩基酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、多価アルコール系ジグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル0-トルイジンなどが挙げられる。

実施例に用いた原料の略称は以下の通りである。

エポキシ樹脂

「エピコート⁴828」(商品名、シエル化学㈱)

ビスフェノールA系エポキシ樹脂、エポキシ当量約195

「エピコート⁴815」(商品名、シエル化学㈱)

ビスフェノールA系エポキシ樹脂で「エピコート⁴828」にブチルグリシジルエーテルが希釈剤として添加されている。エポキシ当量約190

「エピコート⁴834」(商品名、シエル化学㈱)

ビスフェノールA系エポキシ樹

脂、エポキシ当量約260

「エピコート⁴1001」(商品名、シエル化学㈱)

ビスフェノールA系エポキシ樹脂、エポキシ当量約500

「DEN-431」(商品名、米国ダウケミカル社)

フェノール・ノボラフタ系エポキシ樹脂、エポキシ当量約175

「GAN」(商品名、日本化薬㈱)

N,N-ジグリシジルアニリン、エポキシ当量約125

「BB-20G」(商品名、岡村製油㈱)

二塩基酸ジグリシジルエステル、エポキシ当量約224

硬化主剤

A D H アジピン酸ジヒドロジド

S D H セバチエン酸ジヒドロジド

I D H イソフタル酸ジヒドロジド

- 13 -

- 14 -

硬化促進剤およびその原料

P M H Z	2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール
P H Z	2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール
「ブレンアクト KR-TTS」(商品名、味の素㈱)	
	イソプロピルトリスイソステアロイルチタネート
T B T	テトラ-ローブチルチタネート
T O G	テトラオクチレングリコールチタネート
T B Z R	テトラ-ローブトキシジルコニウム
D M P - 3 0	2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール
D B Z M	ジベンゾイルメタン
T E A	トリエタノールアミン
C H Z	2-ウンデシルイミダゾール

- 1 5 -

調製例 2

P H Z 10重量部、「ブレンアクト KR-TTS」16重量部およびベンジルアルコール2重量部を調製例1に準じ調製。褐色半透明のやや高粘度の液体。得られた高粘度液体をP H Z-TTSと略す。

調製例 3

「ブレンアクト KR-TTS」の代わりに「ブレンアクト KR-98」と「ブレンアクト KR-55」を用い、調製例1に準じて硬化促進剤を得た。得られた硬化促進剤の略称を各々、P M H Z - 98、P M H Z - 55とする。

調製例 4

P M H Z 16重量部、A C L 10重量部およびベンジルアルコール6重量部を調製例1に準じ調製。褐色の半透明の高粘度泥状物。得られた泥状物をP M H Z - A C Lと略す。

- 1 7 -

D B L	ジブチルジラウレート
A C L	アセチルアセトンアルミニウム
「ブレンアクト KR-98」(商品名、味の素㈱)	
	イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート
	「ブレンアクト KR-55」(商品名、味の素㈱)

テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジートリデシル)ホスフアイチタネート

次に本発明の硬化促進剤の調製例について説明する。

調製例 1

P M H Z 10重量部、「ブレンアクト KR-TTS」16重量部を室温でよく混和し、攪拌しつつ徐々に温度を上げ、140~145°Cで完全に溶解させる。褐色の半透明やや高粘度の液体。得られた高粘度液体をP M H Z - TTSと略す。

- 1 6 -

調製例 5

P M H Z 20重量部、D B L 60重量部を調製例1に準じ調製。半透明褐色のやや高粘度液体。得られた高粘度液体をP M H Z - D B Lと略す。

調製例 6

D M P - 3 0 1モルおよびバラトルエンスルホン酸 3モルを配合し、発熱反応によつて得た淡黄色の液状付加物をD M P Tとする。

調製例 7

T B Z R 1モル、P M H Z 1モルを80~85°Cにて20分間混合攪拌し、海茶色の粘稠性液体を得た。これをP M H Z - T B Z Rと略す。

以下、実施例にて詳細に説明する。

- 1 8 -

案例分析

エポキシ樹脂に所定量の硬化主剤を添加し、乳
鉢で温度60°Cに保つてよく摺り込み混和する。
混和に約30分を必要とする。混和後、温度を下
げ、30°Cで所定量の硬化促進剤および必要に応
じて所定量の三級アミンと有機酸又は有機酸無水
物との付加反応生成物を添加し、再び充分に混和
する。

上記開製法に基づいて得られた組成物について
下記の試験項目につき試験した。

④可使時間 構成試料を25℃に安置し、流動性のなくなるまでの日数を観測した。

④熱変形温度
(HDT) 組成物を形棒に流し熱処理し、
JIS K 6717に準じて測定
した。

④せん断接着強さ 軟鋼板 $spec$, $2.5 \times 2.5 \times 100\text{mm}$
 ラップ巾 12.5mm
 測定条件 $5\text{mm/min}, 23^\circ\text{C}$

結果は表1(比較例)、表2および表3に示した通り、本発明の配合物は比較例に比して長時間が保持されたまま、速硬化性が著しく改善され、硬化物の物性も満足すべきものであることが了解されよう。

二
一

配合物は脱泡後硬化した。

例施案

列傳

2

69

	イ	ロ	ハ	ニ	ガ	ヘ	ト	チ	リ	ヌ	ル	フ	ワ
エビコート [®]	828	70	70	70	70	70	70	70	70	70	100	100	100
エビコート [®]	834	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
DEN 塗膜	431	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
QA N	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ADH	15	15	15										
硬 化	S D H		20	20	20								
化 主	I D H					17	17						
ジンシアッテッド								6					
ベンゾアツナミン													
アセトアツミン											1/4	1/4	
硬化促進剤	PMHZ-TTS	4.0				4.0					4.0		
PMHZ-9S		4.0				4.0					4.0		
PMHZ-TBZR													3.0
PMHZ-55		4.0				4.0					4.0		
可硬化時間	20°C	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2	2	2
硬化時間(分)	60°C	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	30
150°C													
170°C								15	15				
HDT	93	98	94	106	110	108	126	130	95	105	115	118	112
せん断接着強さ (kg/cm ²)	200	203	203	230	231	226	222	220	195	195	198	198	232
外 質	被覆色	在中に 赤色	在中に 青色	在中に 緑色	在中に 褐色	在中に 茶色	在中に 黄褐色	在中に 黄褐色	在中に 青色	在中に 青色	在中に 青色	在中に 青色	在中に 青色

配合物は脱泡後硬化した。

	イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ	リ	ス	ル
エビコート ⁺	815	95									95
エビコート ⁺	828	90	75	90	90	75	90	90	95	95	
エビコート ⁺	834		10			10					
エビコート ⁺	1001		10			10					
シ 脂	D E N - 4 3 1	5	5	5	5	5	5	5			
シ 脂	S B - 2 0 G	5							10	5	5
便 化 主 刑	A D H	15	15	14					16	16	16
便 化 主 刑	S D H				20	18					
便 化 促 進 刑	I D H					17					
便 化 促 進 刑	シシアンシアド						8				
便 化 促 進 刑	P M H Z - T T S										4.0
便 化 促 進 刑	P H Z - T T S						3.5				
便 化 促 進 刑	P M H Z - A C L	3					3.5				
便 化 促 進 刑	P M H Z - D B L					3					
便 化 促 進 刑	P M H Z - 5 5				3						
便 化 促 進 刑	P M H Z - 9 8	4.0							4.0		4.0
便 化 促 進 刑	D M P T	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
便 化 促 進 刑	D B Z M								1.0	1.0	1.0
可使時間 20°C		3.5	3	3	2	1.5	3	2	3.0	3.0	3.0
硬化時間(分) $\left(\frac{M}{cm^2}\right)$	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
物 性	170°C							15			
物 性	H D T (C)	87	98	110	95	103	122	128	112	98	96
物 性	せん断接着強さ (N/cm^2)	195	198	218	220	205	220	210	195	228	216
物 性	外 観	淡褐色	左に 同じ	右に 同じ	左に 同じ	右に 同じ	左に 同じ	右に 同じ	左に 同じ	右に 同じ	左に 同じ

株式会社 豊山園人特許

特開昭57-137318(7)